

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

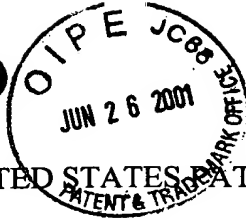
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**



2

0400 06-25-01

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Hisao YASUHARA et al.

Application No.: 09/865,468

Filed: May 29, 2001

Docket No.: 109375

For: METHODS AND APPARATUSES FOR PRETREATMENT OF METAL SAMPLES

CLAIM FOR PRIORITY

Director of the U.S. Patent and Trademark Office
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2000-163904 filed on June 1, 2000

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

 X is filed herewith.
 was filed on in Parent Application No. filed .
 will be filed at a later date.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

James A. Oliff
Registration No. 27,075

Edward A. Brown
Registration No. 35,033

JAO:EAB/lbg

Date: June 26, 2001

OLIFF & BERRIDGE, PLC
P.O. Box 19928
Alexandria, Virginia 22320
Telephone: (703) 836-6400

<p>DEPOSIT ACCOUNT USE AUTHORIZATION Please grant any extension necessary for entry; Charge any fee due to our Deposit Account No. 15-0461</p>
--



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 6月 1日

出願番号

Application Number:

特願2000-163904

出願人

Applicant(s):

川崎製鉄株式会社

安彦 兼次

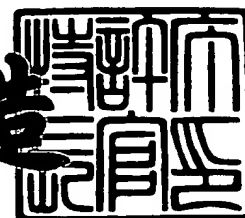
アルバック・ファイ株式会社

日本アナリスト株式会社

2001年 5月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3037471

【書類名】 特許願

【整理番号】 99J01486

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 1/36
G01N 32/20

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社
技術研究所内

【氏名】 安原 久雄

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社
技術研究所内

【氏名】 志村 眞

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市泉区高森 6 丁目 2 7 番 9 号

【氏名】 安彦 兼次

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市円蔵 3 7 0 アルバック・ファイ株式
会社内

【氏名】 岩井 秀夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区西五反田 3 - 9 - 2 3 日本アナリスト株
式会社内

【氏名】 新井田 隆

【特許出願人】

【識別番号】 000001258

【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区北本町通 1 丁目 1 番 2 8 号

【氏名又は名称】 川崎製鉄株式会社

【代表者】 江本 寛治

【特許出願人】

【識別番号】 594208536
【住所又は居所】 宮城県仙台市泉区高森6丁目27番9号
【氏名又は名称】 安彦 兼次

【特許出願人】

【識別番号】 596043379
【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市円蔵370
【氏名又は名称】 アルバック・ファイ株式会社
【代表者】 大橋 善治

【特許出願人】

【識別番号】 591121959
【住所又は居所】 東京都品川区西五反田3-9-23
【氏名又は名称】 日本アナリスト株式会社
【代表者】 新井田 隆

【代理人】

【識別番号】 100108176
【住所又は居所】 東京都千代田区神田岩本町2番地 共同ビル（千代田）
3階 白木特許事務所
【弁理士】
【氏名又は名称】 白木 大太郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 070841
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9603097
【包括委任状番号】 9902357

特 2 0 0 0 - 1 6 3 9 0 4

【包括委任状番号】 9903729

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属分析試料の予備処理方法および装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属分析試料の表面汚染部をスパッタリングにより除去するにあたり、金属試料を取り囲む電極部を冷却することを特徴とする金属分析試料の予備処理方法。

【請求項 2】 金属分析用試料を保持する陰極部と、少なくとも該試料の周囲を取り囲む陽極部と、前記陰極部および陽極部を試料とともに不活性ガス雰囲気下に収容する予備処理室を有し、前記金属分析試料の表面汚染部をスパッタリングにより除去する金属分析試料の予備処理装置において、

前記陽極部の少なくとも一部には該陽極部を強制冷却する冷却手段が設けられていることを特徴とする金属分析試料の予備処理装置。

【請求項 3】 金属分析用試料を保持する陽極部と、少なくとも該試料の周囲を取り囲む陰極部と、前記陽極部および陰極部を試料とともに不活性ガス雰囲気下に収容する予備処理室を有し、前記金属分析試料の表面汚染部をスパッタリングにより除去する金属分析試料の予備処理装置において、

前記陰極部の少なくとも一部には該陰極部を強制冷却する冷却手段が設けられていることを特徴とする金属分析試料の予備処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は金属分析試料の予備処理方法および装置に係り、特に金属中微量元素を分析するために予め試料表面に付着・吸着している汚染物質を除去するための金属分析試料の予備処理方法および装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

金属中の微量元素、例えば鉄鋼中の炭素、酸素、窒素、硫黄などは、金属の延性や加工性などに大きな影響をおよぼすために、これら元素の正確な定量が必要になってきている。これら元素の定量は、試料を反応室内に導き、該試料をキャ

リアガス流通下で加熱して微量元素を抽出し、抽出された微量元素を、例えば、赤外線吸収装置によって定量することによって行われる。

【 0 0 0 3 】

これら微量元素の分析精度に対する要求は、近年の金属材料の高純度化により極めて高くなり、例えば鋼中酸素の定量値においては $\pm 0.5\text{ppm}$ 以下の誤差が求められている。そのような要求に応ずるためには、試料表面に吸着する物質や、大気による酸化によって生ずる酸化物を予め除去することが重要である。かかる目的のために、特開平8-211043号公報、特開平10-73586号公報、特開平11-316220号公報等には、金属分析試料の予備処理方法および装置が提案されている。

【 0 0 0 4 】

これらの予備処理方法は、大略、金属分析試料を陰極とし、その周囲に陽極を配置した予備処理室内に不活性ガス（例えばアルゴンガス）を導入し、金属分析試料の表面汚染部をスパッタリングにより除去することによって行われるものである。また、アーク放電を利用してスパッタリングを行って汚染除去することもできる。この場合、金属分析試料が陽極となり、その周囲に陰極が配置されることになる。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

上記方法により金属分析試料表面に付着・吸着された汚染物質や酸化物はスパッタリングにより除去され、汚染物質や酸化物による分析誤差はなくなる。しかし、本発明者らの経験によれば、上記スパッタリング処理を含めて連続分析すると、例えば、酸素分析値が上昇して安定しなくなるという問題に遭遇する。その原因は、本発明者等が調査したところによれば、スパッタリングの過程で試料を取り囲む電極が加熱され、そのため対極に吸着されていた物質、例えば水分が脱離し、スパッタリングにより清浄化された試料表面を再酸化することが一因である。そのほか、スパッタ物質の試料表面への再吸着、雰囲気ガス中の不純物として存在する水分等の影響により試料表面が再酸化されることも再汚染の原因になる。

【 0 0 0 6 】

本発明は、かかる事情に基づき、上記スパッタリングの後に生ずる再酸化などの試料表面の再汚染を防止し、それによりスパッタリングを繰り返しても常に正しい分析値を与えることのできる金属分析試料の予備処理方法および装置を提供することを目的とする。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る金属分析試料の予備処理方法は、金属分析試料の表面汚染部をスパッタリングにより除去するにあたり、金属試料を取り囲む電極部を冷却するものである。

【 0 0 0 8 】

また、本発明に係る金属分析試料の予備処理装置は、金属分析用試料を保持する陰極部と、少なくとも該試料の周囲を取り囲む陽極部と、前記陰極部および陽極部を試料とともに不活性ガス雰囲気下に収容する予備処理室を有し、前記金属分析試料の表面汚染部をスパッタリングにより除去する金属分析試料の予備処理装置において、前記陽極または陰極部の少なくとも一部に該電極部を強制冷却する冷却手段が設けられているものである。

【 0 0 0 9 】

上記発明は、電極の極性を転換することもできる。この場合、金属分析試料の予備処理装置は、金属分析用試料を保持する陽極部と、少なくとも該試料の周囲を取り囲む陰極部と、前記陽極部および陰極部を試料とともに不活性ガス雰囲気下に収容する予備処理室を有し、前記金属分析試料の表面汚染部をスパッタリングにより除去する金属分析試料の予備処理装置において、前記陰極部の少なくとも一部には該陰極部を強制冷却する冷却手段が設けられているものとなる。

【 0 0 1 0 】

なお、上記装置において冷却手段は、金属分析試料の対極部の背後あるいは該対極部に配置された冷却箱であることを好適とする。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

図 1 は、請求項 1 または 2 の発明を実施するために用いる金属中微量元素分析装

置の1例の全体構成を示す概念図である。ここに示すように、また、特開平11-316220号公報に示されているように、分析装置本体3には予備処理装置4が付設されており、該予備処理装置4により試料Sの表面汚染部が除去されるようになっている。すなわち、予備処理装置4は、試料室5、その中で試料Sを支持する試料押さえ20、試料室5の内壁に設置された金属製の陽極部1、アルゴンガス源6、バルブ8、排気ポンプ10、バルブ12等の試料室5内にスパッタリングガス（ここではアルゴンガス）を導入しスパッタリング雰囲気を作るための手段およびスパッタリング用電源22から構成されている。この予備処理装置4では、試料Sと試料押さえ20からなる陰極部2を電氣的にマイナス（-）に、陽極部1を電氣的にプラス（+）にすることによりイオン化されたアルゴンを試料表面に衝突させて汚染物質を除去できるようになっている。なお、試料Sは、試料投入口24を通して試料室5内にセットされる。

【0012】

そして、上記予備処理装置により表面の汚染の除去された試料Sは、シャッター26を通して分析装置本体3の反応室15内に導かれ、例えば、酸素分析を行う場合には、試料は加熱装置30によりグラファイトるつぼ16中でヘリウムガス中で加熱され、発生したCOガスが赤外線吸収装置などの検出装置32により定量されるようになっている。

【0013】

本発明では、上記金属中微量元素分析装置により微量元素を定量分析するに当たり、金属分析試料の表面が再汚染されることのないようにする。そのため、金属分析試料の表面汚染部をスパッタリングにより除去するにあたり、金属試料を取り囲む電極部を冷却する。

【0014】

冷却対象となるのは、スパッタリングに際して発熱（昇温）する部位であり、上記例では、試料室5の内壁に設置された金属製の陽極部1が対象となる。しかし、それに留まることなく試料押さえ20も冷却の対象とすることもできる。また、冷却は、必ずしも陽極部1の全体について行う必要はなく、発熱の大きい部分に限ってもよい。冷却する程度は、陽極に吸着されていた物質、例えば水分が脱離

しない程度の温度に電極の温度を押さえることができればよく、一般的には、上記電極の温度が50℃以下になるようにすればよい。また、スパッタ物質の再吸着や雰囲気ガス中の不純物の吸着を防ぐためには、陽極部1を液体窒素等で冷却することにより、シュラウドの役目を兼ねさせればよい。

【 0 0 1 5 】

図2は、請求項3の発明を実施するために用いる金属中微量元素分析装置の1例の全体構成を示す概念図である。アーク放電を利用してスパッタリングを行って汚染除去する場合に適用することができ、金属分析試料が陽極となり、その周囲に陰極が配置されている。ガス源6として、例えば、アルゴンガスと窒素を混ぜたガスまたは窒素ガスを用いる。その他の点については図1の場合と同様である。この種の装置を用いると、酸素分析における酸素の再汚染を抑制できるほか、炭素分析や水素分析における炭化水素系の物質による再汚染も抑制可能である。

【 0 0 1 6 】

上記のいずれの金属中微量元素分析装置を利用する場合であっても、電極の冷却のためには、具体的には、以下に示すように、予備処理装置に金属試料の対極部を強制冷却する冷却手段を設ければよい。図3には、かかる冷却手段を備えた予備処理装置の1実施例の構造を断面図によって示す。ここでは、金属試料の対極部となる陽極部1は金属板7により構成されるが、該金属板7はそれを支持する試料室5の壁体41内に冷却用配管を巡らすことによって冷却される。上記以外の予備処理装置の構造は、すでに説明したものと基本的に同じである。なお、本例では試料投入口24にはスライドゲート27およびそれを左右に移動させるシリンダー29が備えられているが、これは本発明の本質をなすものではない。

【 0 0 1 7 】

図4は、本発明に係る金属分析試料の予備処理装置の他の構造を示す断面図である。この例では、試料Sは、励磁装置44によって磁化された磁性体45によって試料室5内に吊り下げられている。そして試料Sを取り囲んで陽極部1が配置され、図示されていないが、該陽極部1および試料Sに所定の高電圧を印加できるようになっている。

【 0 0 1 8 】

本例では、上記試料室5内に冷却箱43が前記陽極部1の背後を取り囲むように設置され、その内部に冷却水または液体窒素を還流させることができるようになっている。したがって、陽極部1は間接的に冷却箱によって冷却されることになる。なお、この場合、前記陽極部1は、厚みのある物体で構成されているので、その内部を中空として冷却水または液体窒素を通し、陽極部を直接冷却することも可能である。

【 0 0 1 9 】

本例においても、予備処理された試料Sは、予備処理装置4の下部に設けられたシャッター26を通して分析装置本体（図3においては図示されていない）に落とし込まれる。したがって、試料は再汚染されることなく予備処理され、分析に供される。なお、本例においては試料Sの斜め下方にミラー52を、また、試料室5の側方に観察窓51を配置して、予備処理過程における試料の状況を直接観察できるようになっている。

【 0 0 2 0 】

表1は、図4に示した金属分析試料の予備処理装置を利用して酸素含有量の異なる鋼試料を繰り返し連続分析したときの分析繰り返し回数と酸素分析値（質量ppm）の関係を示すデータである。ここに示すように、本発明に従い陽極部を液体窒素で冷却した場合には、連続して3回以上に亘り予備処理を繰り返しても試料が再汚染されることなく、したがって、酸素分析値が異常に上昇することがなかった。これに対し、陽極部を冷却しない従来例では、予備処理を3回以上繰り返すと、酸素分析値が質量比で1～1.6ppm上昇し、正確な酸素分析値を得ることが困難となった。なお、上記の結果は、鋼中の酸素含有量が高い場合（試料A）のときも低い場合（試料B）のときも同様に現れた。

【 0 0 2 1 】

【表 1】

連続 回数	試料 A		試料 B	
	従来例	本発明	従来例	本発明
1	16.0	15.6	3.4	3.3
2	16.2	15.5	3.5	3.2
3	16.4	16.1	4.1	3.0
4	17.6	15.9	4.9	3.1
5	17.6	15.7	5.0	3.0

(分析値は質量 ppm)

【 0 0 2 2 】

以上、本発明を実施例に基づき、主として酸素分析を行う場合について説明したが、本発明の実施形態は上記に限られるものではなく、広く電極部を冷却して、汚染物質の脱離による再汚染を防止する場合に広く適用できる。本発明によって再吸着を阻止できる汚染物質も水分のみならず、予備処理過程を通して陽極部に蓄積される物質、例えば SO_2 、 CO_2 、 N_2 、炭化水素など幅広い。また、分析装置本体も本実施例で示したものに限られず、予備処理された分析試料を直接受け入れて、微量元素の定量を行うすべての分析装置に適用できる。また、上記実施例ではグロー放電によるスパッタリングを利用しているが、アーク放電によるスパッタリングも利用可能であり、この場合、図2に示したように試料が陽極となり、対極である陰極を冷却することになる。

【 0 0 2 3 】

【発明の効果】

本発明は、上記のように、金属分析試料の表面汚染部をスパッタリングにより除去するにあたり、金属試料を取り囲む電極部を冷却することとしたので、予備処理過程における試料の再汚染を防止することができ、連続して予備処理を行っても、常に正確に微量元素の分析値を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明が適用される金属中微量元素分析装置の全体構成を示す概念図である。

【図 2】 本発明が適用される金属中微量元素分析装置の他の全体構成を示す概念図である。

【図 3】 本発明に係る金属分析試料の予備処理装置の構造を示す断面図である。

【図 4】 本発明に係る金属分析試料の予備処理装置の他の構造を示す断面図である。

【符号の説明】

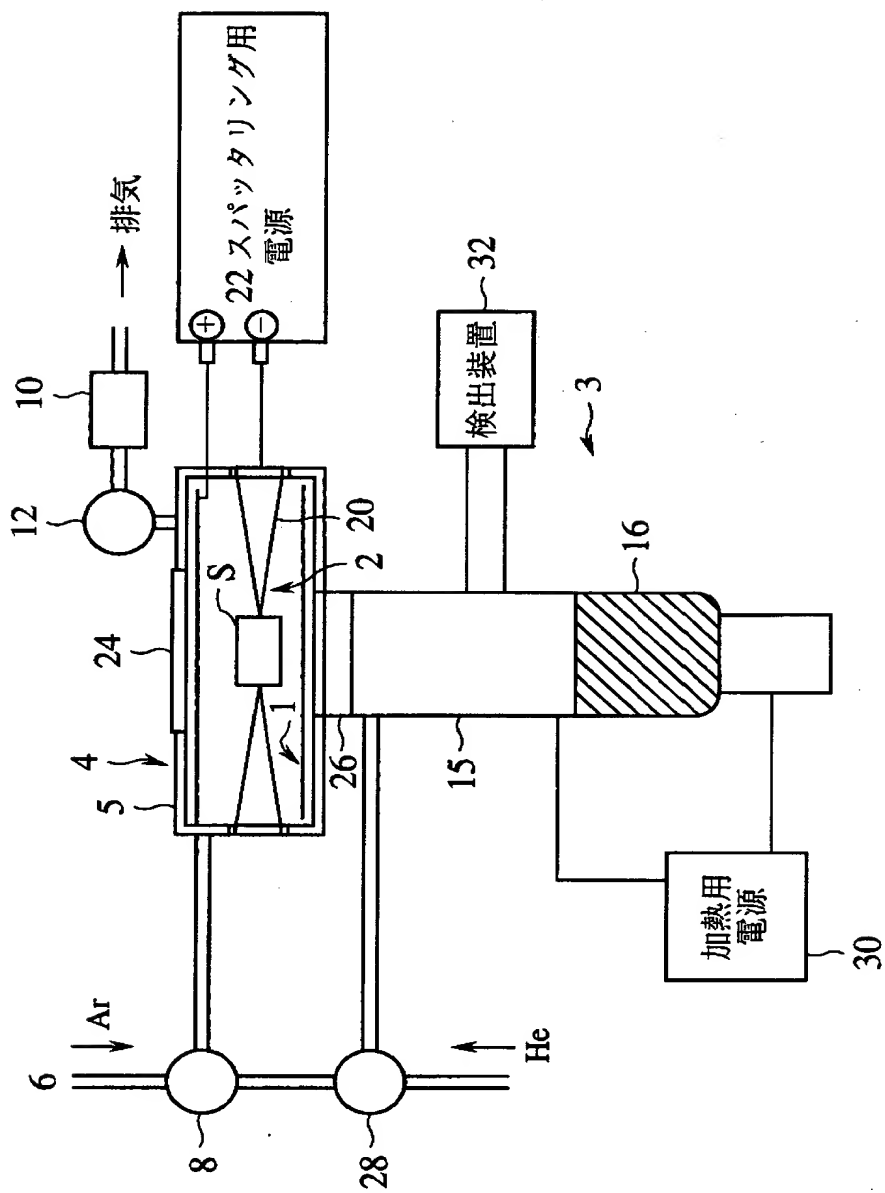
- 1：陽極部
- 2：陰極部
- 3：分析装置本体
- 4：予備処理装置
- 5：試料室
- 6：アルゴンガス源
- 7：金属板
- 8：バルブ
- 10：排気ポンプ
- 12：バルブ
- 15：反応室
- 16：グラファイトろつぼ
- 20：試料押さえ
- 22：スパッタリング用電源
- 24：試料投入口
- 26：シャッター
- 27：スライドゲート
- 28：バルブ
- 29：シリンダー
- 30：加熱用電源

32 : 検出装置
41 : 壁体
42 : 冷却用配管
43 : 冷却箱
44 : 励磁装置
45 : 磁性体
51 : 観察窓
52 : ミラー
S : 試料

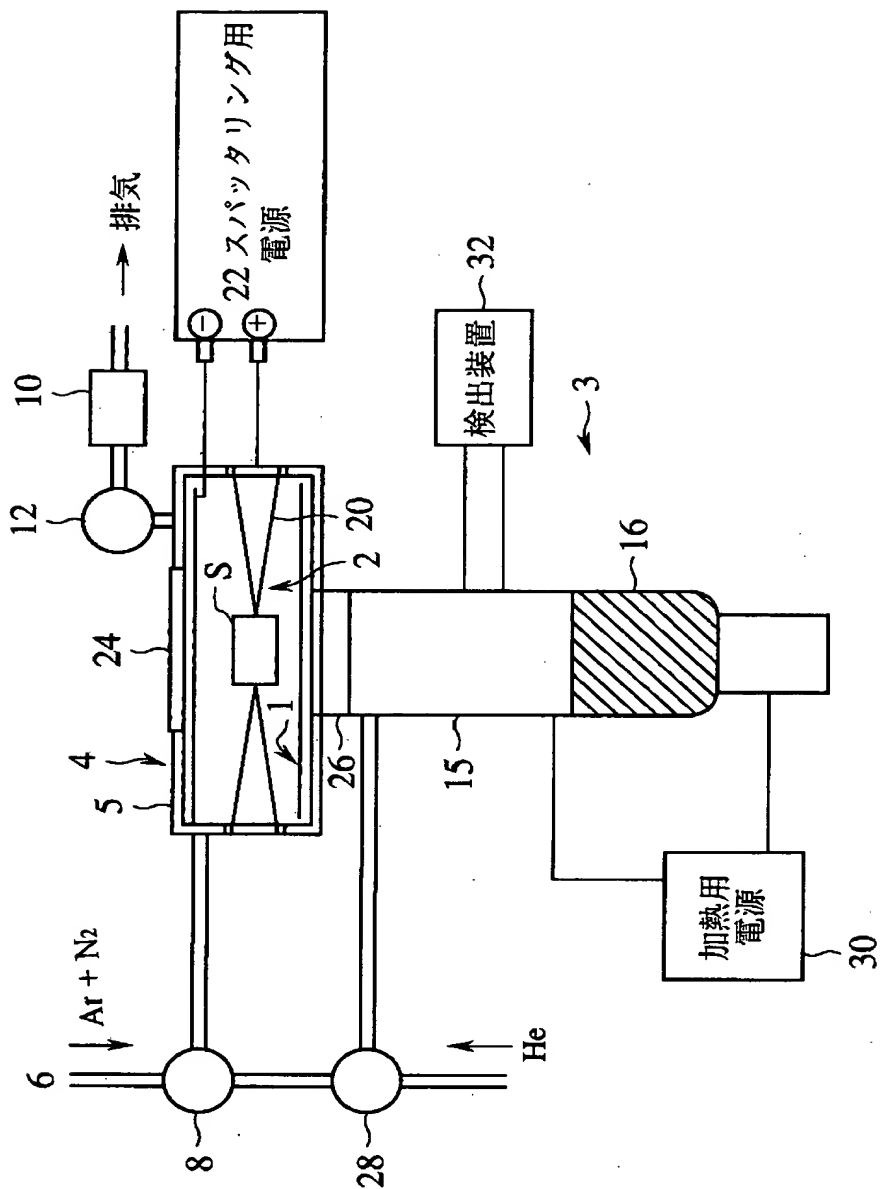
【書類名】

図面

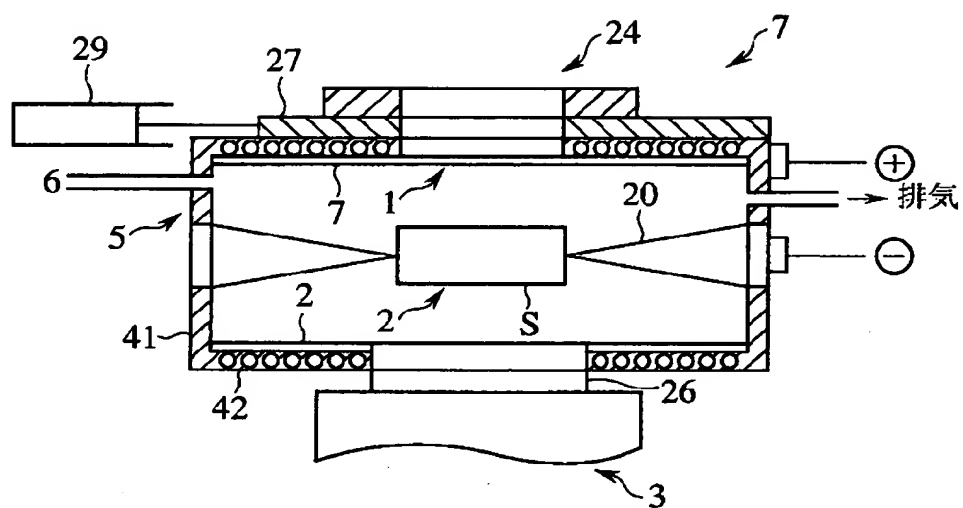
【図 1】



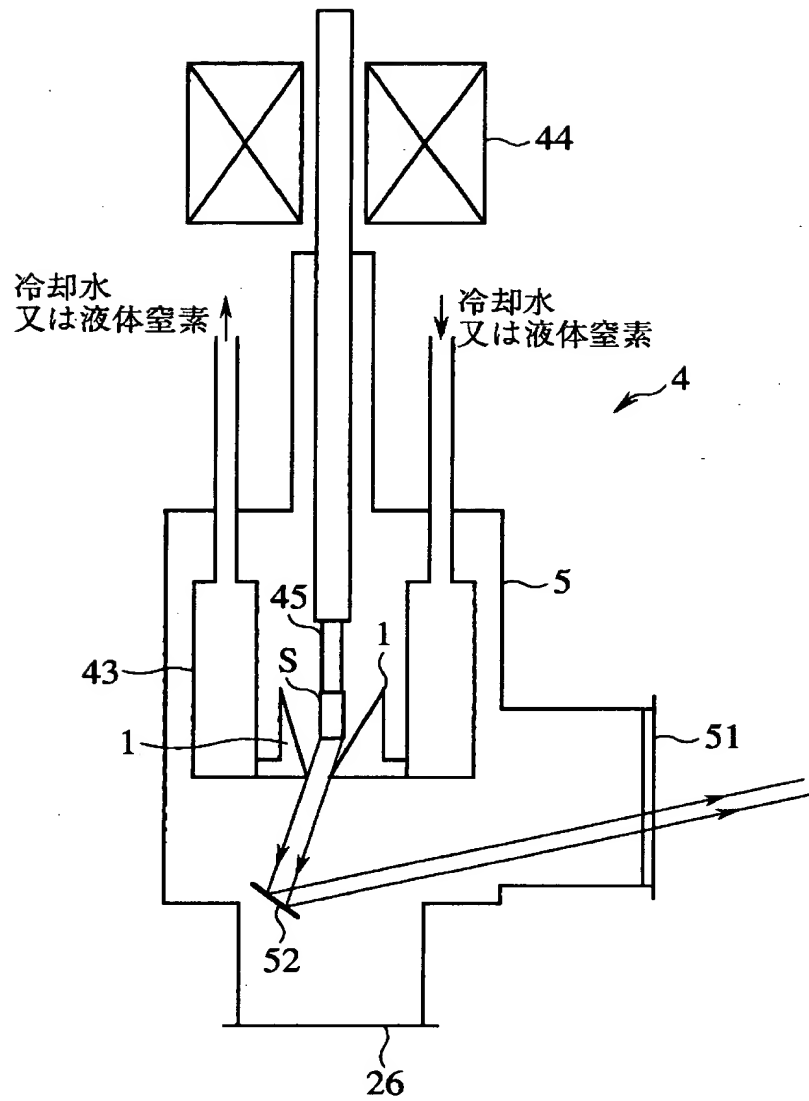
【図 2】



【図 3】



【図4】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 スパッタリングの過程で生ずる再酸化などの試料表面の再汚染を防止し、それによりスパッタリングを繰り返しても常に正しい分析値を与えることのできる金属分析の予備処理方法および装置を提供する。

【解決手段】 金属分析試料の表面汚染部をスパッタリングにより除去するにあたり、金属試料を取り囲む電極部を冷却する。

【選択図】 図 3

特 2000-163904

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2000-163904
受付番号	50000678653
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成12年 6月29日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 6月 1日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001258]

1. 変更年月日	1990年 8月13日
[変更理由]	新規登録
住 所	兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
氏 名	川崎製鉄株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [594208536]

1. 変更年月日 1994年12月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 宮城県仙台市泉区高森6丁目27番9号

氏 名 安彦 兼次

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [596043379]

1. 変更年月日	1998年 4月 1日
[変更理由]	住所変更
住 所	神奈川県茅ヶ崎市円蔵370
氏 名	アルバック・ファイ株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [591121959]

1. 変更年月日	1995年 9月 8日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都品川区西五反田3-9-23
氏 名	日本アナリスト株式会社